

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-313024

(43)Date of publication of application : 10.11.2005

(51)Int.Cl.

B01J 23/63

B01D 53/86

B01D 53/94

(21)Application number : 2004-131433

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.04.2004

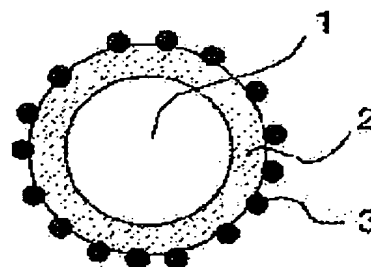
(72)Inventor : MIURA MASAhide

## (54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS FROM INTERNAL-COMBUSTION ENGINE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain at the same time both of a result that the heat resistance of a catalyst is improved and another result that a noble metal in the catalyst is restrained from sintering.

SOLUTION: A particulate carrier composed of a core part based on  $ZrO_2$  and a hull part based on  $CeO_2$  is obtained by adding a liquid chemical to mixed sol of zirconia ( $ZrO_2$ ) sol with ceria ( $CeO_2$ ) sol, which have different isoelectric points, to adjust the pH of the mixed sol and agglomerating  $ZrO_2$  and  $CeO_2$  separately in this order. When the content of  $CeO_2$  in the obtained particulate carrier is controlled to be 40–65 mol%, both of the result that the heat resistance of this catalyst is improved by  $ZrO_2$  and the result that the sintering of the noble metal of this catalyst is restrained by  $CeO_2$  can be attained at the same time in specified extents. When the particulate carrier is manufactured, if  $Y_2O_3$  and  $Nd_2O_3$  are added, the heat resistance and OSC (oxygen-sorptive capacity) of this catalyst can be improved much more. When the noble metal is deposited on the  $Y_2O_3/Nd_2O_3$ -added particulate carrier, this exhaust gas cleaning catalyst having improved heat resistance can be obtained.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

It comprises an outer skin part which uses as the main ingredients the central part where this particle state carrier uses zirconia (ZrO<sub>2</sub>) as the main ingredients, and Seria (CeO<sub>2</sub>) in a catalyst with which the precious metals were supported by particle state carrier, And a catalyst for emission gas purification of an internal-combustion engine, wherein CeO<sub>2</sub> content in this particle state carrier is less than more than 40mol%65mol%.

[Claim 2]

A catalyst for emission gas purification of the internal-combustion engine according to claim 1, wherein CeO<sub>2</sub> content in said particle state carrier is less than more than 45mol%55mol%.

[Claim 3]

A catalyst for emission gas purification of an internal-combustion engine given in either of claims 1 and 2, wherein an element more than a kind chosen as said outer skin part from alkaline-earth metals, Y, and a rare earth element is added.

[Claim 4]

A catalyst for emission gas purification of the internal-combustion engine according to claim 3 to which an element added by said outer skin part is characterized by Y and Nd being more than a kind at least.

[Claim 5]

A catalyst for emission gas purification of an internal-combustion engine given in either of claims 1 and 2, wherein an element more than a kind chosen as said central part from alkaline-earth metals, Y, and a rare earth element is added.

[Claim 6]

A catalyst for emission gas purification of the internal-combustion engine according to claim 5, wherein an element added by said central part is Y.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the catalyst which purifies the exhaust gas discharged from an internal-combustion engine.

[Background of the Invention]

[0002]

Among the exhaust gas discharged from internal-combustion engines, such as a car, it originates in the incomplete combustion of fuel, and generates, and CO (carbon monoxide) and HC (hydrocarbon) generate NOx (nitrogen oxides) by the high temperature oxidation of nitrogen in the air. CO, HC, and the catalyst that purifies three ingredients of NOx simultaneously are called the three way component catalyst, and the composition which made metallic-oxide carriers, such as alumina with big specific surface area, support the precious metals, such as Pt, Rh, and Pd, to high distribution is specifically taken.

[0003]

It is important that the stoichiometric ratio of an oxidizing substance and a reducing substance is the equivalent in order for a three way component catalyst to fully act although CO and HC oxidize and NOx is returned by the above-mentioned three way component catalyst, and it is \*\*.

\*\*. That is, it is important that the mixture ratio of the air/fuel in an internal-combustion engine is the optimal, and it is calling this optimum state SUTOIKI (theoretical air fuel ratio). When the stoichiometric ratio of the oxidizing substance under exhaust gas presentation and a reducing substance is not the equivalent, Lean (air is superfluous to fuel). Or it is desirable that it is rich (fuel is superfluous to air) and to be in the state where it is called and to amend a stoichiometric ratio to the equivalent by addition of an oxidizing substance or a reducing substance at purification of the exhaust gas in this case.

[0004]

So, in the catalyst for emission gas purification in an internal-combustion engine in recent years, a co-catalyst with OSC ability (oxygen occlusion ability), such as occlusion and Seria (CeO<sub>2</sub>) which can be emitted, for the oxygen contained in exhaust gas is used together in many cases. A co-catalyst with OSC ability adjusts the stoichiometric ratio of an oxidizing substance and a reducing substance for oxygen which is an oxidizing substance to the equivalent by occlusion or emitting, and exhaust gas is purified.

[0005]

Since compatibility with the precious metals it not only has OSC ability, but supported on CeO<sub>2</sub> is strong to CeO<sub>2</sub> as the above-mentioned co-catalyst, the effect which controls sintering (grain growth) of the precious metals is revealed. However, in comparison with other metallic oxides, in order to make CeO<sub>2</sub> big and rough by condensation under a not less than 1000 \*\* high temperature atmosphere, specific surface area decreases, Since the precious metals currently supported on CeO<sub>2</sub> with this condensation move and sintering is carried out, the technique of improving the heat resistance of CeO<sub>2</sub> self is needed.

[0006]

In order to improve this heat resistance, in the patent documents 1, supporting the precious metals to the multiple oxide obtained by calcinating the zirconia (ZrO<sub>2</sub>) excellent in CeO<sub>2</sub> and heat resistance is proposed. In the patent documents 2, it consists of CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> [ excellent in heat resistance ], and supporting the precious metals to the mixed oxide obtained by calcining is proposed.

[0007]

[Patent documents 1] JP,10-194742,A

[Patent documents 2] JP,6-279027,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0008]

In the art proposed with the patent documents 1 and 2, since ZrO<sub>2</sub> which was excellent in heat resistance near CeO<sub>2</sub> exists, the heat resistance of a particle state carrier itself can be raised, but it is difficult to control only to CeO<sub>2</sub> the substance which exists in this particle state carrier surface. Therefore, the precious metals which a considerable amount of ZrO<sub>2</sub> existed in this particle state carrier surface, and were supported on this ZrO<sub>2</sub> surface are the CeO<sub>2</sub> surface. Since compatibility is weak as compared with the precious metals supported upwards, big and rough-ization by condensation takes place easily, and the depressor effect of sintering is not enough. Therefore, the exhaust gas purification performance in an elevated temperature does not fully improve.

[0009]

By then, the thing for which the precious metals are supported with this invention to the particle state carrier which allots the outer skin part which used CeO<sub>2</sub> as the main ingredients to the central part which used ZrO<sub>2</sub> as the main ingredients. The exhaust gas cleaning catalyst which can acquire simultaneously the heat-resistant improved effect by ZrO<sub>2</sub> and the sintering depressor effect of the precious metals supported on CeO<sub>2</sub> is provided.

[Means for Solving the Problem]

[0010]

In a catalyst from which the precious metals were supported with this invention by particle state carrier in order to solve an aforementioned problem, A catalyst for emission gas purification which comprises an outer skin part which uses as the main ingredients the central part where this particle state carrier uses zirconia (ZrO<sub>2</sub>) as the main ingredients, and Ceria (CeO<sub>2</sub>), and is characterized by CeO<sub>2</sub> content in this particle state carrier being less than more than 40mol%65mol% is provided.

[0011]

In this invention, a catalyst for emission gas purification specifying CeO<sub>2</sub> content in said particle state carrier to less than more than 45mol%55mol% is provided.

[0012]

In this invention, a catalyst for emission gas purification, wherein an element more than a kind chosen as said outer skin part from alkaline-earth metals, Y, and a rare earth element is added is provided.

[0013]

In this invention, an element added by said outer skin part provides a catalyst for emission gas purification being [ of Y and Nd ] more than a kind at least.

[0014]

In this invention, a catalyst for emission gas purification, wherein an element more than a kind chosen as said central part from alkaline-earth metals, Y, and a rare earth element is added is provided.

[0015]

In this invention, a catalyst for emission gas purification, wherein an element added by said central part is Y is provided.

[0016]

In a particle state carrier of this invention, particle diameter of CeO<sub>2</sub> powder used as a raw material of CeO<sub>2</sub> sol for producing this particle state carrier and ZrO<sub>2</sub> sol and ZrO<sub>2</sub> powder makes small particle diameter of this particle state carrier obtained by using the smallest possible thing. Specific surface area becomes large by making this particle state carrier small. Also in the precious metals supported to this particle state carrier, particle diameter is made small, and specific surface area is enlarged.

[Effect of the Invention]

[0017]

In the particle state carrier which consists of an outer skin part which uses as the main ingredients the central part which uses ZrO<sub>2</sub> of this invention as the main ingredients, and CeO<sub>2</sub>, by specifying the content of CeO<sub>2</sub> to less than more than 40mol%65mol%. CeO<sub>2</sub> becomes [ this central part by ZrO<sub>2</sub> ] moderately large able [ outer skin part ] for this outer skin part to cover this whole central part, and to form a layer by moderate thickness for the first time. As a result, both the effects of sintering control of the precious metals by CeO<sub>2</sub> in which the affinity of the improvement in heat-resistant and the precious metals by ZrO<sub>2</sub> controls condensation strongly are simultaneously revealed above a constant level.

[0018]

Both the effects of sintering control of the precious metals by CeO<sub>2</sub> in which the affinity of the improvement in heat-

resistant by ZrO<sub>2</sub> and the precious metals controls condensation strongly by specifying CeO<sub>2</sub> content in said particle state carrier to less than more than 45mol%55mol% are simultaneously revealed on a higher level.

[0019]

The lattice strain of CeO<sub>2</sub> becomes large by adding the element more than a kind chosen from alkaline-earth metals, Y, and a rare earth element CeO<sub>2</sub> which is an outer skin part, and an exchange of an electron trivalent from tetravalence and tetravalence becomes easy from trivalent [ of Ce ion ]. When the valence of Ce ion changes, since the lattice size of CeO<sub>2</sub> changes to size, the occlusion/emission characteristic of oxygen become good, and it contributes to the improved efficiency as a catalyst as a result whose OSC ability improved.

[0020]

The element added CeO<sub>2</sub> which is an outer skin part becomes easier to reveal the above-mentioned phenomenon here, when Y and Nd are more than a kind at least.

[0021]

By the element more than a kind chosen from alkaline-earth metals, Y, and a rare earth element as ZrO<sub>2</sub> which is the central part on the other hand being added, although a reason is not clear, it has contributed to heat-resistant improvement.

[0022]

As for the element added by ZrO<sub>2</sub> which is the central part in that case, when it is Y, the above-mentioned effect becomes still clearer.

[0023]

Enlarging specific surface area of a particle state carrier makes it possible to make more the noble metal amount which can be supported with the same weight. Enlarging specific surface area of the precious metals makes it possible to enlarge more area which contacts exhaust gas by the same weight. That is, it is possible to tie to improvement in exhaust gas purification performance in the combination of these a small amount of particle state carriers and these precious metals.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0024]

The optimal gestalt in this invention is that CeO<sub>2</sub> of the outer skin part 2 has covered this central part 1 whole by moderate thickness to the central part 1 formed from ZrO<sub>2</sub> in the particle state carrier, and the precious metals 3 (Pt) are supported by this this particle state carrier, as shown in drawing 1. The minute thing of the particle diameter of this particle state carrier is preferred. In the catalyst for emission gas purification which the minute precious metals 3 are supported by this particle state carrier of this composition, and grows into it, it checked having the exhaust gas purification performance outstanding after the durability test in an elevated temperature. The same effect is acquired also in the monolithic catalyst which carried out the coat of this particle state carrier to the honeycomb substrate.

[0025]

The thing of a bilayer-ized state of this central part and this outer skin part is obtained because it will be the requisite that the manufacturing method of the particle state carrier of this invention has an isoelectric point when the starting material containing the ingredient which constitutes the central part differs from the starting material containing the ingredient which constitutes an outer skin part and it shifts the timing to condense. Namely, it adjusts with acidity by dividing pH into two steps in order of acidity [ acidity / alkalinity / alkaline order or ] after mixing stable sol (an isoelectric point is in the alkali side), and sol (an isoelectric point is in the acidity side) stable at alkalinity. It is possible to use a common acidic solution and alkaline solution for this pH adjustment. Nitric acid, chloride, etc. are mentioned as an acidic solution, and an ammonia solution, sodium hydroxide, etc. are mentioned as an alkaline solution. After adjusting to pH near the isoelectric point of the ingredient which constitutes this central part as the 1st step using these acidic solutions and alkaline solutions and making condensation start, it readjusts to pH near the isoelectric point of the ingredient which constitutes this outer skin part as the 2nd step, and it condenses and the ingredient which has already begun condensation is made to use a core and to sediment. This particle state carrier that consists of this central part and this outer skin part is obtained by drying and calcinating this. When adding an element further to each part at this time, it is preferred to produce a stable sol solution by the same acidity or alkalinity as a part to add, and to mix beforehand to two kinds of sol.

[0026]

In order to divide more clearly the central part and the outer skin part of the above-mentioned particle state carrier and to bilayer-ize them, when adjusting to the acidity side and adjusting to alkalinity to smaller pH exceeding an isoelectric point in the case of pH adjustment, it is preferred to add a solution to larger pH exceeding an isoelectric point. Thus, in order to pass through an electroneutrality field by adding a solution to the sol having contained the ingredient which aimed at

condensation until it exceeds a mutual isoelectric point, condensation takes place certainly, Since it will exist in a more stable field to the remaining sol, it becomes possible to make higher purity of the main ingredients which constitute this central part and this outer skin part.

[0027]

Next, support of the precious metals is possible by making distilled water distribute a particle state carrier, and making a precious-metals solution dry and calcinate after addition and stirring. As the precious metals supported here, one or more sorts chosen from Pt, Pd, Rh, Ir, and Au are preferred, and also one or more sorts of Pt, Pd, and Rh are preferred, and Pt is the optimal.

[0028]

Thus, the acquired catalyst for emission gas purification was molded into the pellet type of 1 mm square, and the rich atmosphere / lean atmosphere gas of 1000 \*\* shown in Table 1 as a durability test were switched by turns every 60 seconds, and was put for 5 hours. This durability test was carried out in common before the evaluation in all the examples and all the comparative examples which are indicated below.

[0029]

It repeated by turns at 1 Hz, carrying out temperature up of the rich atmosphere / the lean atmosphere gas of Table 1 to evaluation of catalyst performance, and temperature when the content of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> contained in the gas after catalyst passage decreased by purification to 50% of injection gas was searched for (HC-T50). About OSC ability (two to 1 mol O<sub>2</sub>/mol%/CeO), CO (2%)/O<sub>2</sub> (1%) was switched by turns in 60 seconds, and it computed from CO<sub>2</sub> yield at the time of O<sub>2</sub> circulation.

[0030]

Specific surface area was determined by the one BET method, and it asked for Pt particle diameter with -80 \*\* CO pulse adsorption process.

[0031]

The optimum content of CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> is verified below. Both CeO<sub>2</sub> particle diameter in the CeO<sub>2</sub> sol used below and ZrO<sub>2</sub> particle diameter in ZrO<sub>2</sub> sol are 100 nm or less, and the particle diameter of the produced particle state carrier is 6 micrometers or less. Supported Pt particle diameter was 3 nm or less.

[Work example 1]

[0032]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>-central part ZrO<sub>2</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=60:40 (mol%). Evaluation criteria are taken as specific surface area, Pt particle diameter, HC-T50, and OSC ability.

[0033]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), Alkaline stable ZrO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=3.5, ZrO<sub>2</sub> content 10.2wt%), CeO<sub>2</sub>: It mixed so that it might be set to ZrO<sub>2</sub>=60:40 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 \*\* after that for 24 hours, and calcinated at 700 \*\* for 5 hours.

[0034]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 \*\* after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 \*\* for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Work example 2]

[0035]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-central part ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=45:52:3 (mol%). Evaluation criteria are set to specific surface area, Pt particle diameter, and HC-T50. Y is added as an oxide.

[0036]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), Alkaline stable ZrO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=3.5, ZrO<sub>2</sub> content 10.2wt%), 2OY<sub>3</sub> sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 15wt%) was mixed so that it might be set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=45:52:3 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 \*\* after that for 24 hours, and calcinated at 700 \*\* for 5 hours.

[0037]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this,

dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Work example 3]

[0038]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-central part ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50:47:3 (mol%). Evaluation criteria are set to specific surface area, Pt particle diameter, and HC-T50. Y is added as an oxide.

[0039]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), Alkaline stable ZrO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=3.5, ZrO<sub>2</sub> content 10.2wt%), 2OY3 sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 15wt%) was mixed so that it might be set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50:47:3 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0040]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Work example 4]

[0041]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-central part ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=55:42:3 (mol%). Evaluation criteria are set to specific surface area, Pt particle diameter, and HC-T50. Y is added as an oxide.

[0042]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), Alkaline stable ZrO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=3.5, ZrO<sub>2</sub> content 10.2wt%), 2OY3 sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 15wt%) was mixed so that it might be set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=55:42:3 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0043]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Comparative example 1]

[0044]

Set composition as a catalyst to Pt (1wt%)/ZrO<sub>2</sub>, and let a particle state carrier be only ZrO<sub>2</sub> powder. Evaluation criteria are set to specific surface area, Pt particle diameter, and HC-T50.

[0045]

ZrO<sub>2</sub> powder was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Comparative example 2]

[0046]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-central part ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25:72:3 (mol%). Evaluation criteria are set to specific surface area, Pt particle diameter, and HC-T50. Y is added as an oxide.

[0047]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), Alkaline stable ZrO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=3.5, ZrO<sub>2</sub> content 10.2wt%), 2OY3 sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 15wt%) was mixed so that it might be set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25:72:3 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0048]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Comparative example 3]

[0049]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-central part ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=75:22:3 (mol%). Evaluation criteria are set to specific surface area, Pt particle diameter, and HC-T50. Y is added as an oxide.

[0050]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), Alkaline stable ZrO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=3.5, ZrO<sub>2</sub> content 10.2wt%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 15wt%) was mixed so that it might be set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=75:22:3 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0051]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Comparative example 4]

[0052]

Set composition as a catalyst to Pt (1wt%)/CeO<sub>2</sub>, and let a particle state carrier be only CeO<sub>2</sub> powder. Evaluation criteria are set to specific surface area, Pt particle diameter, and HC-T50.

[0053]

CeO<sub>2</sub> powder was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[0054]

The evaluation result about Examples 1-4 and the comparative examples 1-4 is shown in 4 from Table 2 and drawing 2. HC-T50 used as the rule of thumb of SSA (specific surface area) by CeO<sub>2</sub> content, Pt particle diameter, and catalyst performance was summarized in Table 2. The relation between CeO<sub>2</sub> content and SSA was summarized to drawing 3, and CeO<sub>2</sub> content and the relation of HC-T50 were summarized to the relation between CeO<sub>2</sub> content and Pt particle diameter, and drawing 4 at drawing 2.

[0055]

The particle state carrier of Example 1 comprised only CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, and the particle state carrier of Examples 2-4 and the comparative examples 1-4 added and examined Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to each of the outer skin part which comprised CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, and the central part. Therefore, since the data of Example 1, Examples 2-4, and the comparative examples 1-4 cannot be compared simply, to 4, the result of Example 1 is not indicated from drawing 2.

[0056]

From the result shown in Table 2, in Example 1, even if he has no addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, can check that HC-T50 is low from the comparative example, but. It turns out that specific surface area is larger by adding Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pt particle diameter becomes small, and HC-T50 becomes lower, and it is improving in all the evaluation criteria. When the content of CeO<sub>2</sub> [ in / from drawing 3 and 4 / a particle state carrier ] is more than 40mol%65mol%, Since both the effects of sintering control of the improvement in heat-resistant by ZrO<sub>2</sub> and the precious metals by CeO<sub>2</sub> are simultaneously revealed above a constant level and also the OSC ability by CeO<sub>2</sub> also contributes, it turns out that the characteristic outstanding as a catalyst for emission gas purification is obtained. drawing 4 also shows also in it -- as -- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- 3-mol% -- when CeO<sub>2</sub> content is less than more than 45mol%55mol% in the added particle state carrier, HC-T50 becomes the lowest and is excellent as a catalyst.

[0057]

The effect by an alloying element is verified below. Both CeO<sub>2</sub> particle diameter in the CeO<sub>2</sub> sol used below and ZrO<sub>2</sub> particle diameter in ZrO<sub>2</sub> sol are 100 nm or less, and the particle diameter of the produced particle state carrier is 5 micrometers or less. Supported Pt particle diameter was 3 nm or less.



[Work example 5]

[0058]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-central part ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of this particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:2:2 (mol%). Let investigation items be specific surface area, Pt particle diameter, HC-T50, and OSC ability. Y and Nd are added as an oxide.

[0059]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), alkaline stability Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> compound sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 5wt%). Compound sol content 10.2wt%, nitric acid neodium is mixed so that it may be set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:2:2 (mol%), NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0060]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Work example 6]

[0061]

Composition as a catalyst is set to Pt (1wt%) / outer skin part CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-central part CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of this particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4 (mol%). Let investigation items be specific surface area, Pt particle diameter, HC-T50, and OSC ability. Y is added as an oxide.

[0062]

Acid stable CeO<sub>2</sub> sol (isoelectric point pH=8.5, CeO<sub>2</sub> content 15wt%), alkaline stability Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> compound sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 5wt%). 2OY<sub>3</sub> sol (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content 15wt%) compound sol content 10.2wt%, CeO<sub>2</sub>: It mixed so that it might be set to ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=3.0 to this mixed sol and was set to pH=11.0 after adding HNO<sub>3</sub> solution. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0063]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Comparative example 5]

[0064]

Composition as a catalyst is set to Pt(1wt%)/CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4 (mol%). Let investigation items be specific surface area, Pt particle diameter, HC-T50, and OSC ability. Nd is added as an oxide.

[0065]

It stirred, and a cerium nitrate, a oxyzirconium nitrate, and nitric acid neodium were mixed and dissolved in distilled water so that it might be set to Ce:Zr:Nd=58:38:4 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=9.0. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0066]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[Comparative example 6]

[0067]

Composition as a catalyst is set to Pt(1wt%)/CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the presentation of a particle state carrier is set to CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4 (mol%). Let investigation items be specific surface area, Pt particle diameter, HC-T50, and OSC ability. Y is added as an oxide.

[0068]

It stirred, and a cerium nitrate, a oxyzirconium nitrate, and nitric acid yttrium were mixed and dissolved in distilled water so that it might be set to Ce:Zr:Y=58:38:4 (mol%), and NH<sub>3</sub> solution was added until it was set to pH=9.0. It dried at 120 °C after that for 24 hours, and calcinated at 700 °C for 5 hours.

[0069]

Thus, the obtained particle state carrier was distributed to the distilled water of one 6 times the weight of this, dinitrodiamine platinum solution (Pt4.4wt%) was added and it dried at 120 °C after 1-hour stirring for 24 hours so that Pt might make it weight and might be 1wt%, and it calcinated at 500 °C for 2 hours. The catalyst acquired by this process was molded into the pellet type of 1 mm square, and it used for evaluation.

[0070]

A result with Example 1, Examples 5 and 6, and the comparative examples 5 and 6 is summarized into below using 8 from Table 3 and drawing 5. HC-T50 used as the rule of thumb of SSA (specific surface area) at the time of adding an element, Pt particle diameter, OSC ability, and catalyst performance was summarized to the case where an element is added to each part of the particle state carrier which consists of an outer skin part and the central part, and multiple oxide support in Table 3. The difference in the OSC ability according the difference in Pt particle diameter according the difference in SSA by carrier composition and an alloying element to carrier composition and an alloying element to carrier composition and an alloying element in drawing 7 and the difference in HC-T50 according to carrier composition and an alloying element in drawing 8 were summarized to drawing 5 at drawing 6.

[0071]

Examples 5 and 6 and Example 1 are summarized first. The particle state carrier of Example 6 is the composition which added Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the outer skin part and the central part of the particle state carrier of Example 1. As compared with Example 1, sintering of Pt is controlled further, Pt particle diameter of Example 6 is as smaller as 10 nm or less, and as a result of carrying out OSC ability nearby improvement, HC-T50 which shows catalyst performance is a lower temperature. In Example 5, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added to this outer skin part and this central part of this particle state carrier, and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is further added to this outer skin part. As a result of adding Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from Example 6, Pt particle diameter becomes still smaller, and carries out OSC ability nearby improvement, and Example 5 serves as temperature also with lower HC-T50 which shows catalyst performance. As mentioned above, it turns out that Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are added by the outer skin part, and it is in it in the carrier of the catalyst for emission gas purification, and catalyst performance is more excellent in the direction where Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added by the central part. The same effect is acquired by addition of the rare earth element of the alkaline-earth metals of Mg, Ca, Sr, and Ba and La, Pr, Sm, Eu, and Gd except Y and Nd.

[0072]

Next, Examples 5 and 6 and the comparative examples 5 and 6 are summarized. Although a difference cannot be checked in OSC ability, since the main ingredients of the outer skin part of a particle state carrier are CeO<sub>2</sub> in Examples 5 and 6, sintering of Pt is controlled more and Pt particle diameter is as small as 10 nm or less. It turns out that HC-T50 which shows catalyst performance as a result becomes a lower temperature, and the elevated-temperature characteristic excels that with which two or more oxides were united as a carrier of the catalyst for emission gas purification in the direction which has taken the composition of an outer skin part and the central part.

[0073]

[Table 1]

表1 ガス成分

	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppmC)*1	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
リッチガス	bal.	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	bal.	10	2200	0.81	2500	0.00	1.70	10

\*1:炭素の量のみの濃度

[0074]

[Table 2]

表2 CeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の最適含有量の検討結果

	CeO <sub>2</sub> 量 (mol%)	SSA*1 (m <sup>2</sup> /g)	Pt粒子径 (nm)	HC-T50 (°C)
実施例1	60	18	15	287
実施例2	45	26	9	255
実施例3	50	25	9	256
実施例4	55	23	8	258
比較例1	0	28	53	301
比較例2	25	25	46	297
比較例3	75	12	17	289
比較例4	100	9	21	291

\*1: BET1点法により求めた比表面積

注) 実施例1のみY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加をしておらず組成が異なることから図2から4には記載しない

[0075]

[Table 3]

表3 添加元素による効果の検討結果

	組成	SSA*1 (m <sup>2</sup> /g)	Pt粒子径 (nm)	OSC (O <sub>2</sub> mol/Cemol)	HC-T50 (°C)
実施例5	外皮 (Ce,Nd,Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Zr,Y)O <sub>x</sub>	27	7	1.2	251
実施例6	外皮 (Ce,Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Zr,Y)O <sub>x</sub>	28	9	1.0	255
参考(実施例1)	外皮 CeO <sub>2</sub> - 中心部 ZrO <sub>2</sub>	18	15	0.5	287
比較例5	(Ce,Zr,Nd)O <sub>x</sub>	25	17	1.2	281
比較例6	(Ce,Zr,Y)O <sub>x</sub>	27	16	1.2	283

\*1: BET1点法により求めた比表面積

[Brief Description of the Drawings]

[0076]

[Drawing 1] It is a schematic diagram showing the carrier shape of this invention, and the carrying state of the precious metals.

[Drawing 2] It is a figure showing change of the specific surface area by CeO<sub>2</sub> quantity.[Drawing 3] It is a figure showing change of Pt particle diameter by CeO<sub>2</sub> quantity.[Drawing 4] It is a figure showing the catalyst performance (HC-T50) by CeO<sub>2</sub> quantity.

[Drawing 5] It is a figure showing change of the specific surface area by an alloying element.

[Drawing 6] It is a figure showing change of Pt particle diameter by an alloying element.

[Drawing 7] It is a figure showing the catalyst performance (OSC ability) by an alloying element.

[Drawing 8] It is a figure showing the catalyst performance (HC-T50) by an alloying element.

[Description of Notations]

[0077]

1 Particle state carrier central part

2 Particle state carrier outer skin part

3 Precious metals

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[0076]

[Drawing 1]It is a schematic diagram showing the carrier shape of this invention, and the carrying state of the precious metals.

[Drawing 2]It is a figure showing change of the specific surface area by CeO<sub>2</sub> quantity.

[Drawing 3]It is a figure showing change of Pt particle diameter by CeO<sub>2</sub> quantity.

[Drawing 4]It is a figure showing the catalyst performance (HC-T50) by CeO<sub>2</sub> quantity.

[Drawing 5]It is a figure showing change of the specific surface area by an alloying element.

[Drawing 6]It is a figure showing change of Pt particle diameter by an alloying element.

[Drawing 7]It is a figure showing the catalyst performance (OSC ability) by an alloying element.

[Drawing 8]It is a figure showing the catalyst performance (HC-T50) by an alloying element.

---

[Translation done.]

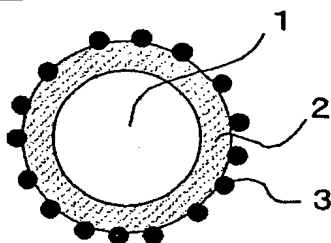
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

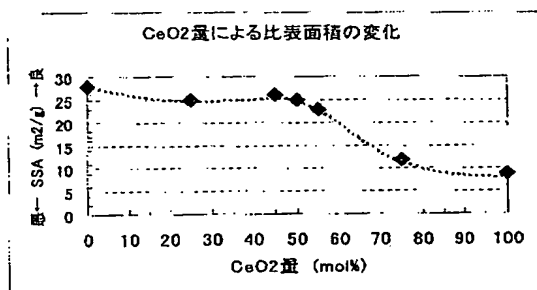
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

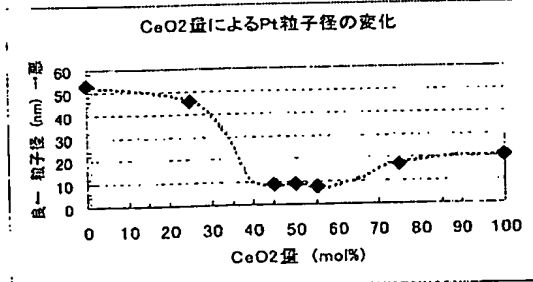
[Drawing 1]



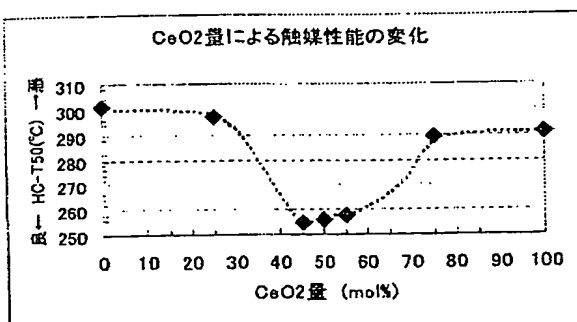
[Drawing 2]



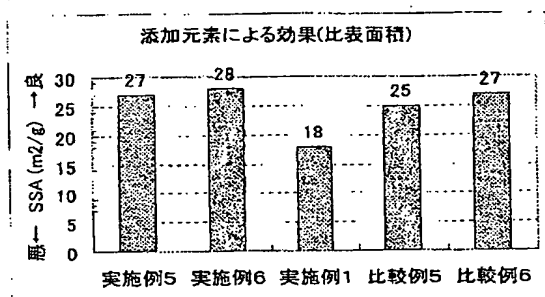
[Drawing 3]



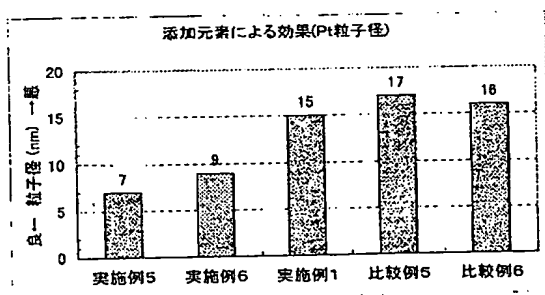
[Drawing 4]



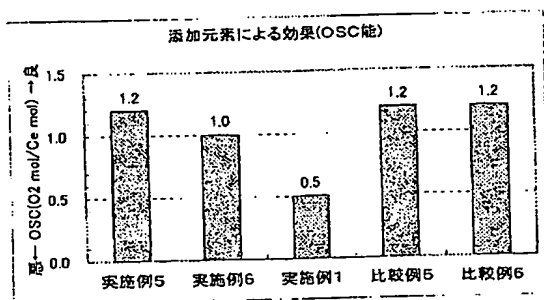
[Drawing 5]



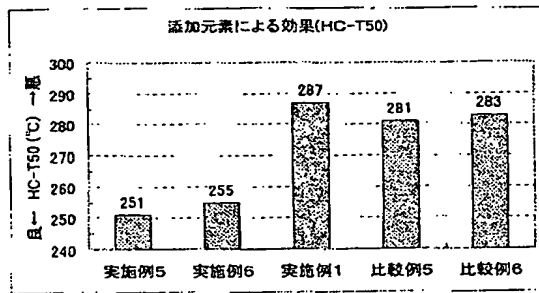
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-313024

(P2005-313024A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005. 11. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

B 0 1 J 23/63

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

4 D 0 4 8

B 0 1 D 53/86

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

4 G 0 6 9

B 0 1 D 53/94

B 0 1 D 53/36

Z A B

4 G 1 6 9

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2004-131433 (P2004-131433)

(22) 出願日

平成16年4月27日 (2004. 4. 27)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 三浦 真秀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA01Y

BA02Y BA08X BA14Y BA15Y BA18X

BA19X BA30X BA31Y BA33Y BA41Y

BA42X BB01 BB16 EA04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

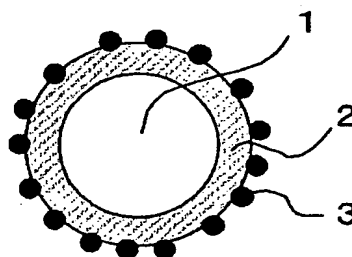
【課題】 耐熱性向上と貴金属のシタリング抑制を同時に発現させる。

【解決手段】

等電点の異なるジル

コニア ( $ZrO_2$ ) ゾルとセリア ( $CeO_2$ ) ゾルから成る混合ゾルに薬液を加えてpHを調整し、 $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ の順で凝集させることで、 $ZrO_2$ を主成分とする中心部と $CeO_2$ を主成分とする外皮部よりなる粒子状担体が得られる。この製造方法により得られる該粒子状担体における $CeO_2$ の含有量を40mol%以上65mol%に制御することで、 $ZrO_2$ による耐熱性向上と、 $CeO_2$ による貴金属のシタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現される。又、該粒子状担体の作製時に $Y_2O_3$ と $Nd_2O_3$ を添加することで耐熱性とOSC能がより一層向上する。以上より $Y_2O_3$ と $Nd_2O_3$ を添加した該粒子状担体に貴金属を担持することで、耐熱性が向上した排ガス浄化用触媒が得られる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

粒子状担体に貴金属が担持された触媒において、該粒子状担体がジルコニア ( $ZrO_2$ ) を主成分とする中心部とセリア ( $CeO_2$ ) を主成分とする外皮部から構成され、かつ該粒子状担体における  $CeO_2$  含有量が40mol%以上65mol%以下であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化用触媒。

## 【請求項2】

前記粒子状担体における  $CeO_2$  含有量は45mol%以上55mol%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

## 【請求項3】

前記外皮部に、アルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、請求項1及び2のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

## 【請求項4】

前記外皮部に添加される元素はY及びNdの少なくとも一種以上であることを特徴とする、請求項3に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

## 【請求項5】

前記中心部に、アルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、請求項1及び2のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

## 【請求項6】

前記中心部に添加される元素はYであることを特徴とする、請求項5に記載の内燃機関の排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、内燃機関より排出される排ガスを浄化する触媒に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車等の内燃機関より排出される排ガスのうち、CO（一酸化炭素）、HC（炭化水素）は燃料の不完全燃焼に起因して発生し、又、NO<sub>x</sub>（窒素酸化物）は空気中の窒素の高温酸化により発生する。CO、HC、NO<sub>x</sub>の3成分を同時に浄化する触媒を三元触媒と呼んでおり、具体的には比表面積の大きなアルミナ等の金属酸化物担体に、Pt、Rh、Pd等の貴金属を高分散に担持させた構成を取っている。

## 【0003】

上記三元触媒によってCO及びHCは酸化されNO<sub>x</sub>は還元されるが、三元触媒が十分に作用するためには酸化性物質と還元性物質の化学量論比が当量であることが重要である。即ち内燃機関における空気／燃料の混合比が最適になっていることが重要であり、この最適状態をストイキ（理論空燃比）と呼んでいる。排ガス組成中の酸化性物質と還元性物質の化学量論比が当量でない場合には、リーン（燃料に対して空気が過剰）又は、リッチ（空気に対して燃料が過剰）と呼ばれる状態となり、この場合の排ガスの浄化には酸化性物質あるいは還元性物質の添加により化学量論比を当量に補正することが望ましい。

## 【0004】

そこで近年の内燃機関における排ガス浄化用触媒では、排ガス中に含まれる酸素を吸蔵及び放出することが可能なセリア ( $CeO_2$ ) 等のOSC能（酸素吸蔵能）を有した助触媒を併用する場合が多い。OSC能を有した助触媒により酸化性物質である酸素を、吸蔵又は放出することで酸化性物質と還元性物質の化学量論比を当量に調整し、排ガスを浄化している。

## 【0005】

上記した助触媒としてのCeO<sub>2</sub>にはOSC能を有しているだけではなく、CeO<sub>2</sub>上に担持された貴金属との親和性が強いと、貴金属のシンタリング（粒成長）を抑制する効果を発現する。しかしながら他の金属酸化物と比較した場合、CeO<sub>2</sub>は1000℃以上の高温雰囲気下において凝集により粗大化するため比表面積が減少し、この凝集に伴いCeO<sub>2</sub>上に担持されている貴金属が移動してシンタリングされるため、CeO<sub>2</sub>自身の耐熱性を改良する手法が必要となっている。

【0006】

この耐熱性を改良するために、特許文献1においては、CeO<sub>2</sub>と耐熱性に優れたジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）を焼成することにより得られた複合酸化物に貴金属を担持することが提案されている。又、特許文献2においては、CeO<sub>2</sub>と耐熱性に優れたZrO<sub>2</sub>からなり、か焼により得られた混合酸化物に貴金属を担持することが提案されている。

【0007】

【特許文献1】特開平10-194742号公報

【特許文献2】特開平6-279027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1及び2で提案されている技術では、CeO<sub>2</sub>の近傍に耐熱性に優れたZrO<sub>2</sub>が存在するため粒子状担体自身の耐熱性を向上させることができるが、該粒子状担体表面に存在する物質をCeO<sub>2</sub>のみに制御することは困難である。そのため相当量のZrO<sub>2</sub>が該粒子状担体表面に存在し、このZrO<sub>2</sub>表面上に担持された貴金属はCeO<sub>2</sub>表面上に担持された貴金属と比較して親和性が弱いため凝集による粗大化が起りやすく、シンタリングの抑制効果が十分でない。よって、高温での排ガス浄化性能が十分に向上しない。

【0009】

そこで本発明では、ZrO<sub>2</sub>を主成分とした中心部にCeO<sub>2</sub>を主成分とした外皮部を配する粒子状担体に貴金属を担持することで、ZrO<sub>2</sub>による耐熱性向上効果とCeO<sub>2</sub>上に担持された貴金属のシンタリング抑制効果を同時に得ることのできる排ガス浄化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明では粒子状担体に貴金属が担持された触媒において、該粒子状担体がジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）を主成分とする中心部とセリア（CeO<sub>2</sub>）を主成分とする外皮部から構成され、かつ該粒子状担体におけるCeO<sub>2</sub>含有量が40mol%以上65mol%以下であることを特徴とする排ガス浄化用触媒を提供する。

【0011】

更に本発明では、前記粒子状担体におけるCeO<sub>2</sub>含有量を45mol%以上55mol%以下に規定することを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0012】

本発明においては、前記外皮部にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0013】

本発明においては、前記外皮部に添加される元素はY及びNdの少なくとも一種以上であることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0014】

本発明においては、前記中心部にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

【0015】

本発明においては、前記中心部に添加される元素はYであることを特徴とする、排ガス浄化用触媒を提供する。

## 【0016】

本発明の粒子状担体において、該粒子状担体を作製するためのCeO<sub>2</sub>ゾルとZrO<sub>2</sub>ゾルの原料となるCeO<sub>2</sub>粉末及びZrO<sub>2</sub>粉末の粒子径は可能な限り小さいものを使用し、得られる該粒子状担体の粒子径を小さくしておく。該粒子状担体を小さくすることで比表面積は大きくなる。又、該粒子状担体に担持する貴金属においても粒径を小さくして比表面積を大きくしておく。

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明のZrO<sub>2</sub>を主成分とする中心部とCeO<sub>2</sub>を主成分とする外皮部よりなる粒子状担体において、CeO<sub>2</sub>の含有量を40mol%以上65mol%以下に規定することで、初めてZrO<sub>2</sub>による該中心部が適度に大きくかつCeO<sub>2</sub>は該外皮部が該中心部全体を覆い適度な厚さで層を形成することが可能となる。その結果、ZrO<sub>2</sub>による耐熱性向上と貴金属との親和力が強く凝集を抑制するCeO<sub>2</sub>による貴金属のシンタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現される。

## 【0018】

更に前記粒子状担体におけるCeO<sub>2</sub>含有量を45mol%以上55mol%以下に規定することで、ZrO<sub>2</sub>による耐熱性向上と、貴金属との親和力が強く凝集を抑制するCeO<sub>2</sub>による貴金属のシンタリング抑制の両効果がより高いレベルで同時に発現される。

## 【0019】

外皮部であるCeO<sub>2</sub>へアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素を添加することでCeO<sub>2</sub>の格子歪が大きくなり、Ceイオンの3価から4価及び4価から3価への電子のやり取りが容易となる。Ceイオンの価数が変化する際にはCeO<sub>2</sub>の格子サイズは大小に変化するため、酸素の吸蔵／放出特性が良くなりOSC能が向上した結果として触媒としての性能向上に寄与する。

## 【0020】

ここで、外皮部であるCeO<sub>2</sub>へ添加される元素はY及びNdの少なくとも一種以上であるときに、上記現象がより発現しやすくなる。

## 【0021】

一方、中心部であるZrO<sub>2</sub>にアルカリ土類金属、Y及び希土類元素より選択された一種以上の元素が添加されることで、理由が明確でないが耐熱性の向上に寄与している。

## 【0022】

その際に、中心部であるZrO<sub>2</sub>に添加される元素はYであるときに上記効果がより一層明確になる。

## 【0023】

粒子状担体の比表面積を大きくすることは、同一重量で担持可能な貴金属量をより多くすることを可能とする。又、貴金属の比表面積を大きくすることは、同一重量で排気ガスと接触する面積をより大きくすることを可能とする。即ち、より少量の該粒子状担体と該貴金属の組み合わせで排ガス浄化性能の向上につなげることが可能である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

本発明における最適形態は図1に示すように、粒子状担体においてZrO<sub>2</sub>より形成された中心部1に、外皮部2のCeO<sub>2</sub>が該中心部1全体を適度な厚さで覆っており、この該粒子状担体に貴金属3 (Pt) が担持されていることである。更に該粒子状担体の粒径は微小であることが好ましい。本構成の該粒子状担体に微小な貴金属3が担持されて成る排ガス浄化用触媒では、高温での耐久試験後においても優れた排ガス浄化性能を有することを確認した。尚、該粒子状担体をハニカム基材にコートしたモノリス触媒においても同様の効果が得られる。

## 【0025】

本発明の粒子状担体の作製方法は、中心部を構成する成分を含む出発原料と外皮部を構成する成分を含む出発原料が異なる等電点を有していることが前提となり、凝集するタイ

ミングをずらすことで該中心部と該外皮部の二層化状態のものが得られる。即ち酸性で安定なゾル（等電点はアルカリ側にある）とアルカリ性で安定なゾル（等電点は酸性側にある）を混合後、pHを酸性からアルカリ性の順、又はアルカリ性から酸性の順に2段階に分けて調整を行う。このpH調整には一般の酸性溶液及びアルカリ性溶液を用いることが可能である。酸性溶液としては硝酸、塩酸等が挙げられ、アルカリ性溶液としてはアンモニア水、水酸化ナトリウム等が挙げられる。これらの酸性溶液及びアルカリ性溶液を用い、第1段階として該中心部を構成する成分の等電点に近いpHに調整して凝集を開始させた後に、第2段階として該外皮部を構成する成分の等電点に近いpHに再調整し、既に凝集を始めている成分を核にして凝集、沈降させる。これを乾燥、焼成することにより該中心部と該外皮部からなる該粒子状担体を得られる。このとき各部位に元素を更に添加する場合は、添加したい部位と同じ液性で安定なゾル溶液を作製し、2種類のゾルに予め混合しておくことが好ましい。

#### 【0026】

上記粒子状担体の中心部と外皮部をより明確に分けて二層化するには、pH調整の際に、酸性側に調整する場合は等電点を超えてより小さいpHまで、又、アルカリ性に調整する場合は等電点を超えてより大きいpHまで溶液を加えることが好ましい。このように互いの等電点を超えるまで溶液を加えることで、凝集を狙った成分を含んだゾルに対しては電気的中性な領域を通過するため確実に凝集が起こり、又、残りのゾルに対してはより安定な領域で存在することになるため、該中心部と該外皮部を構成する主成分の純度をより高くすることが可能となる。

#### 【0027】

次に貴金属の担持は、粒子状担体を蒸留水に分散させ、貴金属溶液を添加、攪拌後に乾燥、焼成させることで可能である。ここで担持する貴金属としては、Pt、Pd、Rh、Ir、Auから選択される1種以上が好ましく、更にはPt、Pd、Rhの1種以上が好ましく、Ptが最適である。

#### 【0028】

このようにして得られた排ガス浄化用触媒を1mm角のペレット状に成型し、耐久試験として表1に示した1000℃のリッチ雰囲気／リーン雰囲気ガスを60秒毎に交互に切り換えて5時間曝した。この耐久試験は、以下に記載する全実施例及び全比較例における評価前に共通に実施した。

#### 【0029】

触媒性能の評価には表1のリッチ雰囲気／リーン雰囲気ガスを昇温させながら1Hzで交互に繰り返して流し、触媒通過後のガス中に含まれるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の含有量が投入ガスの50%まで浄化により減少したときの温度を求めた（HC-T50）。又、OSC能（O<sub>2</sub>mol1%/CeO<sub>2</sub>-1mol）については、CO（2%）/O<sub>2</sub>（1%）を60秒で交互に切り換え、O<sub>2</sub>流通時のCO<sub>2</sub>発生量より算出した。

#### 【0030】

更に比表面積はBET1点法、Pt粒径は-80℃のCOパルス吸着法により求めた。

#### 【0031】

以下にCeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の最適含有量を検証する。尚以下で用いたCeO<sub>2</sub>ゾル中のCeO<sub>2</sub>粒子径及びZrO<sub>2</sub>ゾル中のZrO<sub>2</sub>粒子径は共に100nm以下であり、作製した粒子状担体の粒径は6μm以下である。又、担持されたPt粒子径は3nm以下であった。

#### 【実施例】

##### 【0032】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）／外皮部CeO<sub>2</sub>-中心部ZrO<sub>2</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=60:40（mol%）とする。評価項目は比表面積、Pt粒径、HC-T50、OSC能とする。

##### 【0033】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性

安定ZrO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%）を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>=60:40（mol%）になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

【0034】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

【実施例】

【0035】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）／外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=45:52:3（mol%）とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0036】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%）を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=45:52:3（mol%）となるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

【0037】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

【実施例】

【0038】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）／外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50:47:3（mol%）とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0039】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%）を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50:47:3（mol%）になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

【0040】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

【実施例】

【0041】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）／外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=55:42:3（mol%）とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

物として添加する。

【0042】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%）を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=55:42:3（mol%）になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

【0043】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例1〕

【0044】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）/ZrO<sub>2</sub>とし、粒子状担体はZrO<sub>2</sub>粉末のみとする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。

【0045】

ZrO<sub>2</sub>粉末を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例2〕

【0046】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）/外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25:72:3（mol%）とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0047】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%）を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25:72:3（mol%）になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

【0048】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例3〕

【0049】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）/外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—中心部ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=75:22:3（mol%）とする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0050】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性安定ZrO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=3.5、ZrO<sub>2</sub>含有量10.2wt%）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%）を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=75:22:3（mol

%) になるように混合し、この混合ゾルに $\text{pH}=3.0$ になるまで $\text{HNO}_3$ 水溶液を添加後、 $\text{pH}=11.0$ になるまで $\text{NH}_3$ 水溶液を添加した。その後 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $700^\circ\text{C}$ で5時間焼成した。

【0051】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $500^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

〔比較例4〕

【0052】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)/ $\text{CeO}_2$ とし、粒子状担体は $\text{CeO}_2$ 粉末のみとする。評価項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50とする。

【0053】

$\text{CeO}_2$ 粉末を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt 4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、 $120^\circ\text{C}$ で24時間乾燥し、 $500^\circ\text{C}$ で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

【0054】

実施例1から4及び比較例1から4についての評価結果を表2及び図2から4に示す。表2には $\text{CeO}_2$ 含有量によるSSA(比表面積)、Pt粒子径そして触媒性能の目安となるHC-T50をまとめた。又、図2には $\text{CeO}_2$ 含有量とSSAの関係を、図3には $\text{CeO}_2$ 含有量とPt粒子径の関係を、そして図4には $\text{CeO}_2$ 含有量とHC-T50の関係をまとめた。

【0055】

実施例1の粒子状担体は $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ のみから構成され、又、実施例2から4及び比較例1から4の粒子状担体は $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ から構成された外皮部と中心部の各々に $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加して検討した。よって実施例1と実施例2から4及び比較例1から4のデータを単純に比較することができないため、図2から4には実施例1の結果は記載しない。

【0056】

表2に示した結果より、実施例1では $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加なしでも比較例よりHC-T50が低くなっていることが確認できるが、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ を添加することで比表面積はより大きく、Pt粒子径はより小さく、そしてHC-T50はより低くなり、すべての評価項目において向上していることが分かる。又、図3及び4より、粒子状担体における $\text{CeO}_2$ の含有量が40mol%以上65mol%のとき、 $\text{ZrO}_2$ による耐熱性向上と、 $\text{CeO}_2$ による貴金属のシタリング抑制の両効果が同時に一定レベル以上で発現され、更に $\text{CeO}_2$ によるOSC能も寄与することから、排ガス浄化用触媒として優れた特性が得られることが分かる。その中でも図4からも分かるように、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ が3mol%添加された粒子状担体において $\text{CeO}_2$ 含有量が45mol%以上55mol%以下のときにHC-T50が最も低くなり、触媒として優れている。

【0057】

以下に添加元素による効果を検証する。尚以下で用いた $\text{CeO}_2$ ゾル中の $\text{CeO}_2$ 粒子径及び $\text{ZrO}_2$ ゾル中の $\text{ZrO}_2$ 粒子径は共に100nm以下であり、作製した粒子状担体の粒径は5 $\mu\text{m}$ 以下である。又、担持されたPt粒子径は3nm以下であった。

【実施例】

【0058】

触媒としての構成は、Pt(1wt%)/外皮部 $\text{CeO}_2+\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ —中心部 $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ とし、該粒子状担体の組成は、 $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3=58:38:2:2$ (mol%)とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Y及びNdは酸化物として添加する。



## 【0059】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性安定Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量5wt%、複合ゾル含有量10.2wt%）、硝酸ネオジウムを、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:2:2（mol%）になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

## 【0060】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

## 【実施例】

## 【0061】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）／外皮部CeO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-中心部CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、該粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4（mol%）とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Yは酸化物として添加する。

## 【0062】

酸性安定CeO<sub>2</sub>ゾル（等電点pH=8.5、CeO<sub>2</sub>含有量15wt%）、アルカリ性安定Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量5wt%、複合ゾル含有量10.2wt%）、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ゾル（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量15wt%）を、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4（mol%）になるように混合し、この混合ゾルにpH=3.0になるまでHNO<sub>3</sub>水溶液を添加後、pH=11.0になるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

## 【0063】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

## 【比較例5】

## 【0064】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）／CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4（mol%）とする。調査項目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Ndは酸化物として添加する。

## 【0065】

蒸留水に硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ネオジウムを、Ce:Zr:Nd=58:38:4（mol%）になるように混合し、攪拌、溶解し、pH=9.0となるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

## 【0066】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液（Pt4.4wt%）を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

## 【比較例6】

## 【0067】

触媒としての構成は、Pt（1wt%）／CeO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とし、粒子状担体の組成は、CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=58:38:4（mol%）とする。調査項

目は比表面積、Pt粒子径、HC-T50、OSC能とする。尚、Yは酸化物として添加する。

【0068】

蒸留水に硝酸セリウム、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸イットリウムを、Ce:Zr:Y=58:38:4(mol%)になるように混合し、攪拌、溶解し、pH=9.0となるまでNH<sub>3</sub>水溶液を添加した。その後120℃で24時間乾燥し、700℃で5時間焼成した。

【0069】

このようにして得られた粒子状担体を6倍の重量の蒸留水に分散し、Ptが重量にして1wt%となるようにジニトロジアミン白金水溶液(Pt4.4wt%)を添加し1時間攪拌後、120℃で24時間乾燥し、500℃で2時間焼成した。この製法で得られた触媒を1mm角のペレット状に成型して評価に用いた。

【0070】

表3及び図5から8を用いて実施例1と実施例5、6及び比較例5、6との結果について以下にまとめる。表3には外皮部と中心部よりなる粒子状担体の各部位に元素を添加した場合と複合酸化物担体に元素を添加した場合のSSA(比表面積)、Pt粒子径、OSC能そして触媒性能の目安となるHC-T50をまとめた。又、図5には担体構成と添加元素によるSSAの違いを、図6には担体構成と添加元素によるPt粒子径の違いを、図7には担体構成と添加元素によるOSC能の違いを、そして図8には担体構成と添加元素によるHC-T50の違いをまとめた。

【0071】

まず実施例5及び6と実施例1についてまとめる。実施例6の粒子状担体は、実施例1の粒子状担体の外皮部と中心部にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した構成である。実施例6は、実施例1と比較してPtのシンタリングが更に抑制されてPt粒子径は10nm以下とより小さく、又、OSC能もより向上した結果、触媒性能を示すHC-T50もより低い温度となっている。又、実施例5では該粒子状担体の該外皮部と該中心部にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加し該外皮部には更にNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加している。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した結果、実施例5は実施例6よりPt粒子径が更に小さくなりOSC能もより向上し、触媒性能を示すHC-T50もより低い温度となっている。以上より、排ガス浄化用触媒の担体においては外皮部にはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されおり、かつ中心部にはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が添加されている方が触媒性能はより優れていることが分かる。YとNd以外では、Mg、Ca、Sr、Baのアルカリ土類金属及びLa、Pr、Sm、Eu、Gdの希土類元素の添加によっても同様な効果が得られる。

【0072】

次に実施例5及び6と比較例5及び6についてまとめる。OSC能では差が確認できないが、実施例5及び6では粒子状担体の外皮部の主成分がCeO<sub>2</sub>であるためPtのシンタリングがより抑制されてPt粒子径は10nm以下と小さい。結果として触媒性能を示すHC-T50はより低い温度となり、排ガス浄化用触媒の担体としては複数の酸化物が一体となったものより、外皮部と中心部の構成をとっている方が高温特性は優れていることが分かる。

【0073】

【表1】

表1 ガス成分

	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	CO (%)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppmC)*1	H <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)
リッチガス	bal.	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	bal.	10	2200	0.81	2500	0.00	1.70	10

\*1:炭素の量のみの濃度

【0074】

【表2】

表2 CeO<sub>2</sub>とZrO<sub>2</sub>の最適含有量の検討結果

	CeO <sub>2</sub> 量 (mol%)	SSA*1 (m <sup>2</sup> /g)	Pt粒子径 (nm)	HC-T50 (°C)
実施例1	60	18	15	287
実施例2	45	26	9	255
実施例3	50	25	9	256
実施例4	55	23	8	258
比較例1	0	28	53	301
比較例2	25	25	46	297
比較例3	75	12	17	289
比較例4	100	9	21	291

\*1: BET1点法により求めた比表面積

注) 実施例1のみY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加をしておらず組成が異なることから図2から4には記載しない

【0075】

【表3】

表3 添加元素による効果の検討結果

	組成	SSA*1 (m <sup>2</sup> /g)	Pt粒子径 (nm)	OSC (O <sub>2</sub> mol/Cemol)	HC-T50 (°C)
実施例5	外皮 (Ce,Nd,Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Zr,Y)O <sub>x</sub>	27	7	1.2	251
実施例6	外皮 (Ce,Y)O <sub>x</sub> - 中心部 (Zr,Y)O <sub>x</sub>	28	9	1.0	255
参考(実施例1)	外皮 CeO <sub>2</sub> - 中心部 ZrO <sub>2</sub>	18	15	0.5	287
比較例5	(Ce,Zr,Nd)O <sub>x</sub>	25	17	1.2	281
比較例6	(Ce,Zr,Y)O <sub>x</sub>	27	16	1.2	283

\*1: BET1点法により求めた比表面積

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】本発明の担体形状と貴金属の担持状態を示す概略図である。

【図2】CeO<sub>2</sub>量による比表面積の変化を示す図である。【図3】CeO<sub>2</sub>量によるPt粒子径の変化を示す図である。【図4】CeO<sub>2</sub>量による触媒性能(HC-T50)を示す図である。

【図5】添加元素による比表面積の変化を示す図である。

【図6】添加元素によるPt粒子径の変化を示す図である。

【図7】添加元素による触媒性能(OSC能)を示す図である。

【図8】添加元素による触媒性能(HC-T50)を示す図である。

【符号の説明】

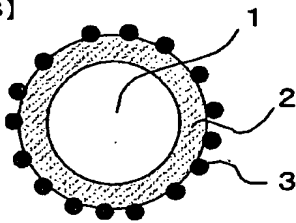
【0077】

- 1 粒子状担体中心部
- 2 粒子状担体外皮部
- 3 貴金属

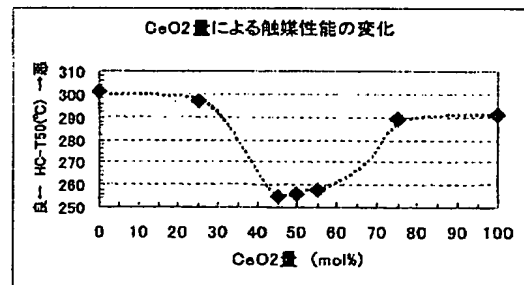
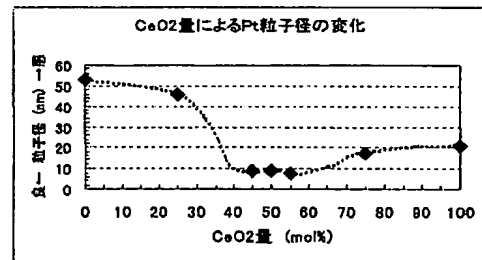
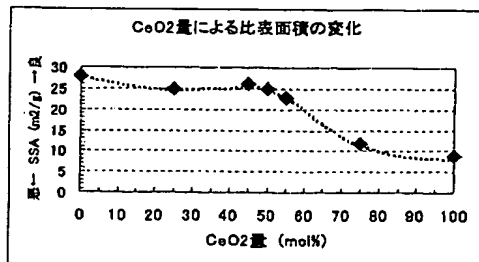
【図1】

【図2】

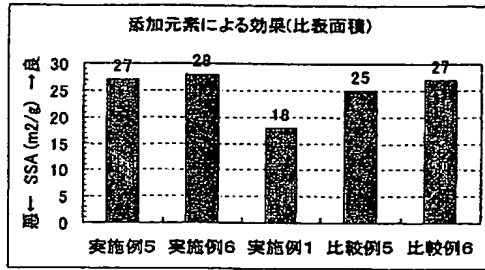
【図3】



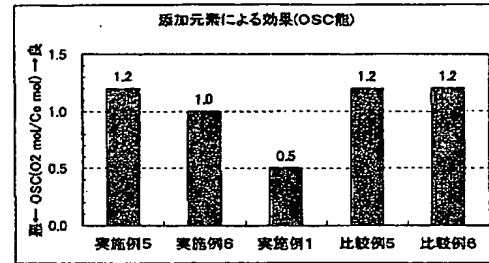
【図4】



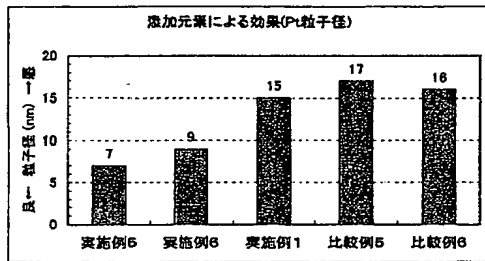
【図5】



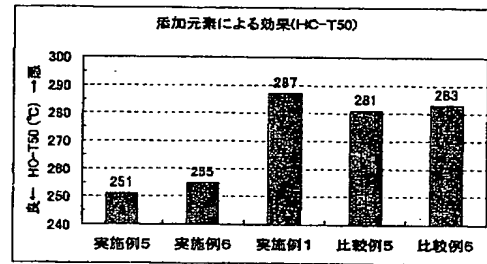
【図7】



【図6】



【図8】



F ターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA05A BB02A BB02B BB06A BB06B BC01A BC08A BC33A  
BC38A BC40A BC40B BC43A BC43B BC44A BC44B BC51A BC51B BC69A  
BC71A BC72A BC74A BC75A BC75B CA03 CA09 EA01X EA01Y EC29  
ED06 FA01 FB05 FB08 FC08  
4G169 AA03 AA08 BA05A BB02A BB02B BB06A BB06B BC01A BC08A BC33A  
BC38A BC40A BC40B BC43A BC43B BC44A BC44B BC51A BC51B BC69A  
BC71A BC72A BC74A BC75A BC75B CA03 CA09 EA01X EA01Y EC29  
ED06 FA01 FB05 FB08 FC08

【要約の続き】